EIN BEITRAG

zur

Kenntniss der Wasserentziehungsprocesse

(in der Naphtalingruppe).

INAUGURAL-DISSERTATION

der

philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Julijan Grabowski

aus Warschau.

STRASSBURG

Druck von Friedrich Wolff, Guttenbergplatz 10.

1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0104

Ein

Beitrag zur Kenntniss der Wasserentziehungsprozesse

(in der Naphtalingruppe).

Unsere gegenwärtigen Methoden für die Synthese organischer Verbindungen weichen im Allgemeinen von denen, welche die Natur zu diesem Behufe benutzt, erheblich ab. Sehr oft müssen wir uns bei einer Synthese, welche in der Natur bei gewöhnlicher Temperatur und mit Anwendung allgemein verbreiteter Agentien vor sich geht, hoher Wärmegrade oder der seltensten und stärksten Reagentien bedienen. Es ist daher eine der interessantesten Aufgaben zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, mit Anwendung der einfachen Mittel, welche die Natur zum Aufbau der complicirten Bestandtheile des Organismus benutzt auch im Laboratorium zu denselben Resultaten zu gelangen. Als der erste Versuch in dieser Richtung, ist das Studium der Wasserentziehungsprocesse zu betrachten. Die Synthesen durch Wasserentziehung sind nicht nur desshalb ausserordentlich wichtig, weil sie auf einer der einfachsten und bekanntesten Reaction beruhen, sondern auch, weil sie sich in enger Verbindung mit der Oxydation und Reduction, den natürlichen Synthesen am meisten nähern und desshalb bei ihrer weiteren Verfolgung zur Beherrschung der in der Natur wirksamen chemischen Agenzien verwenden lassen.

Auf dem Gebiete der Wasserentziehungsprocesse selbst bildet nun die Erforschung und Erklärung der Aether- und Aethylenbil-

dung den ersten wichtigen Schritt; den zweiten gewährt uns die Entstehung des Mesitylens aus Aceton [1]; eine neue Epoche bezeichnet endlich die Entdeckung der Phenolfarbestoffe. [2])

Was nun zunächst die Erforschung der Aether- und Aethylenbildung anbelangt, so lehrt sie uns besonders zweierlei : Erstens kann die Wasserentziehung zwischen zwei Moleculen stattfinden, und zwar in der Weise, dass sie sich zu einem Molecüle eines Anhydrides vereinigen. Zweitens ist die Wasserabspaltung im Innern eines und desselben Molecules möglich, indem die von einem Kohlenstoffatom des letzteren abgespaltene Hydroxylgruppe sich mit einem Wasserstoffatom eines benachbarten Kohlenstoffs verbindet und die beiden Kohlenstoffatome sich mit der dadurch freigewordenen Affinität verbinden.

Die Baeyer'sche Hypothese der Mesitylenbildung hat uns gelehrt, dass ein vollständig an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom im Stande ist, einer zu einem anderen Molecul gehörigen Methylgruppe zwei Atome Wasserstoff zu entziehen, und dadurch unter Wasserbildung die Verbindung der betreffenden beiden Kohlenstoffatome und somit die Entstehung eines neuen complicirteren Moleculs zu veranlassen.

Endlich hat die Entdeckung der Phenolfarbstoffe durch Bæyer gezeigt, dass aus dem Benzolkerne die Wasserstoffatome mit Hülfe einer Hydroxylgruppe sehr leicht herauszunehmen sind, während gleichzeitig die betreffenden Kohlenstoffatome sich in derselben Weise verbinden, wie es in einem Molecule des Aethylens der Fall ist.

Alle diese Processe sind in der im Januar 1870 erschienenen Abhandlung Bæyer's : Ueber die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung[3]) vom theoretischen Standpunkte aus so gründlich und ausführlich behandelt worden, dass die von mir in Folgen-

---

[1]) A. Bæyer, An. der Ch. u. Phar. 140, 303; Sp. Bd. 5, 79.
[2]) A. Bæyer, Ber. d. D. Ch. Ges. 4, 457, 555, 658; 6, 510.
[3]) A. Bæyer, Ber. d. D. Ch. Ges. 3, 63.

dem angeführten neuen Thatsachen nur zur Bestätigung und Ergänzung der in der erwähnten Arbeit ausgesprochenen theoretischen Betrachtungen dienen können.

Bæyer theilt die Processe der Wasserentziehung ein in zwei Hauptgruppen :

A) Die Anhydridbildung.

B) Die Condensationserscheinungen [4]).

Während für die Anhydridbildung in den letzten fünf Jahren keine nennenswerthen Entdeckungen hinzugekommen sind, hat sich dagegen hinsichtlich der Condensationserscheinungen ausserordentlich viel Neues ergeben. Die Letzteren lassen sich insgesammt auf drei Klassen zurückführen, deren erste die Aethylenbildung repräsentirt; während die zweite in der Mesitylenbildung, die dritte in der Entstehung der Phenolfarbstoffe ihre Vertretung findet *).

I. Condensationserscheinungen, welche im Innern der Molecule, mit Hülfe der Hydroxylgruppe erfolgen.

(nach Bæyer's Principien: Die innere Hydroxyl-Wasserstoff-Condensation.)

Alle aus dieser Abtheilung bekannten Condensationsprocesse lassen sich auf folgende drei Reihen zurückführen.

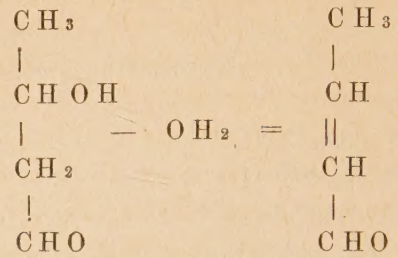
a) Condensation in den Alcoholen (Aethylenbildung nebst Homologen) :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad - \; OH_2 = \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$$

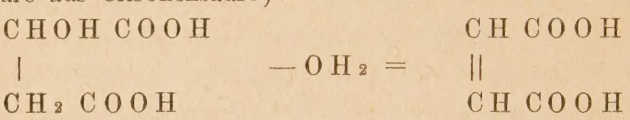
[4]) Condensationserscheinungen nennt Bæyer diejenigen Wasserentziehungsprozesse, bei welchen die Kohlenstoffatome in Folge der Wasserabspaltung sich mit einer Affinität verbinden, wenn sie noch nicht verbunden waren, oder mit zweien, wenn sie bereits mit einer Affinität aneinander hingen.

*) Auf die Wasserentziehung und die darauf folgende Condensation an stickstoffhaltigen Substanzen, auf die zuerst M. Nencki (Ber. d. D. Ch. Ges. 5, 890) aufmerksam machte und deren Bedeutung für den thierischen Stoffwechsel hervorhob, will ich hier nicht weiter eingehen.

b) Condensation in den Oxyaldehyden (Crotonaldehydbildung vom Aldol abgeleitet):



c) Condensation in Oxysäuren (Fumarsäure aus Aepfelsäure, Aconitsäure aus Citronensäure):



II. Condensationserscheinungen, welche auf der Wasserentziehung durch den Sauerstoff des Aldehyds oder Acetons beruhen.

In die Klasse der Condensationserscheinungen, welche auf der Entstehung des Mesitylens [1]) Phorons und Mesityloxyds [5]) beruhen, gehört die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Wasserentziehung [6]); es gehören ferner dazu die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen [7]). Durch die Entdeckung dieser Synthese haben wir die Erfahrung gewonnen, dass der Sauerstoff der Aldehydgruppe nicht nur aus einer Methylgruppe zwei Wasserstoffatome wegnehmen kann (wie bei der Mesitylenbildung aus Aceton) sondern dass er sich auch mit zwei Wasserstoffatomen von zwei anderen gleichen Moleculen verbinden kann, wenn die dadurch freigewordenen Gruppen sich statt durch Sauerstoff durch Kohlenstoff vereinigen.

---

[5]) Kekulé, Ber. d. D. Ch. Ges. 2, 265.
[6]) A. Bæyer, „ 5, 1097; 6, 220; 7, 1190.
[7]) A. Bæyer, „ 5, 25, 280, 1094.
E. Jäger, „ 7, 1197.
E. ter Meer „ 7, 1200.

Eine Reihe kürzlich aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangener Arbeiten hat über diesen Punkt weiterhin klares Licht verbreitet[8]).

In den beiden eben angeführten Fällen, nämlich bei der Mesitylenbildung und bei der Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Wasserentziehung können wir uns die Condensation durch directe Wirkung des Aldehyd- oder Acetonsauerstoffes vorstellen. Eine andere Reihe von Reactionen erhält man, wenn man die Aldehyde als Hydrate auffasst. Es erfolgt nämlich unter noch nicht genügend erforschten Bedingungen eine Condensation, die sich sehr gut durch Wasserentziehung erklären lässt, die jedoch nur auf einer Umlagerung von Atomen zu beruhen scheint und die ich eigentlich als Pseudo-Wasserentziehung unterscheiden möchte. Zu dieser Reihe von Condensationserscheinungen gehört die Methylenitan[9]), Aldol[10]) und Benzoinbildung.

Wir erhalten somit für die zweite Klasse der Condensationserscheinungen vier Reihen von Wasserabspaltungsprocessen, welche sich auf die drei folgenden Gleichungen zurückführen lassen.

a) Die Bildung des Mesityloxyds, Phorons, Mesitylens und seiner Homologen[11]), sowie des Crotonaldehyds (direct vom Aldehyd abgeleitet) (von A. Baeyer als Carboxyl-Methylcondensation bezeichnet:

$$\begin{array}{lll} CH_3 - C(O) - CH_3 & & CH_3 - C - CH_3 \\ & - H_2O = & \| \\ CH(H_2) - CO - CH_3 & & CH - CO - CH_3 \end{array}$$

[8]) J. Grabowski, B. d. D. Ch. Ges. 6, 224.
G. Goldschmidt „ 6, 985, 1501.
G. Goldschmidt und E. Hepp, B. d. D. Ch. Ges. 6, 1504.
E. Hepp, B. d. D. Ch. Ges. 6, 1439; 7, 1409, 1420.
O. Zeidler, „ 7, 1180.
J. Weiler, „ 7, 1181.
O. Fischer, „ 7, 1191,

[9]) Butlerow, Jahresbericht 1861, 647. An. d. Ch. u. Phar. 120, 295.

[10]) A. Wurz, B. d. D. Ch. Ges. 5,326, 434, 533, 729.

[11]) O. Jacobson, B. d. D. Ch. Ges. 7, 1430.

b) Die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Wasserentziehung und die Verbindungen der Aldehyde mit Phenolen (vielleicht als Aldehyd-Wasserstoff-Condensation zu bezeichnen.)

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} + 2\ C_6H_6 - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ (C_6H_5)_2. \end{array}$$

c) Die Bildung des Methylenitans, Aldols und Benzoins (von mir oben als Pseudo-Wasserentziehung bezeichnet).

α) Aldolbildung.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} \pm OH_2 = \begin{array}{l} C(OH)\ CH_3 \\ | \\ CH^2\ CHO. \end{array}$$

β) Methylenitan- und Benzoinbildung[12]).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ CO\ H \\ \\ C_6H_5\ CO\ H \end{array} \pm OH_2 = \begin{array}{l} (C_6H_5)\ CO \\ | \\ (C_6H_5)\ CH\ (OH). \end{array}$$

III. Condensationserscheinungen, welche auf der Wasserabspaltung zwischen verschiedenen Molecülen mit Hülfe der Hydroxylgruppen beruhen.

Es ist eine seit ziemlich langer Zeit bekannte Thatsache, dass die starken Mineralsäuren sich unter Austritt von Wasser mit dem Kohlenstoff einer organischen Verbindung direct vereinigen können. Auf diese Weise findet besonders die Bildung der Sulfosäuren, Nitroverbindungen, des Sulfobenzids, Oxysulfobenzids, etc. statt. Dagegen ist erst durch die Entdeckung der Phenolfarbstoffe nachgewiesen worden, dass auch die starken organischen Säuren sich direct durch den Kohlenstoff ihrer Carbohydroxylgruppe mit organischen Verbindungen vereinigen können und dass auch die schwächeren

[12]) Wobei Bittermandelöl als Monophenylmethylaldehyd betrachtet wird.

organischen Säuren, ja sogar die Alcohole unter Mitwirkung stark wasserentziehender Mittel sich ebenso verhalten können.

Die für diese Klasse bekannten typischen Reactionen scheinen sich mir am besten auf folgende Weise ordnen zu lassen.

a) Aus jeder aromatischen Gruppe wird (durch OH) nur ein Wasserstoffatom weggenommen.

α) Die Verbindungen der Alcohole mit den Kohlenwasserstoffen [13]), also die Bildung des Diphenyl- und Triphenylmethans.

$C_6 H_5 CH_2 (OH).$

$$C_6 H_5 (H). \quad - OH_2 = CH_2 (C_6 H_5)_2.$$

β) Die Synthese der Ketone aus aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen [14]).

$C_6 H_5 CO (OH).$

$$C_6 H_5 (H). \quad - OH_2 = CO (C_6 H_5)_2.$$

γ) Die Phenolfarbstoffe [15]).

$$C_6 H_4 (COOH)_2 + 2 C_6 H_5 (OH) - 2 H_2 O = C_6 H_4 (CO\ C_6 H_4\ OH)_2.$$

δ) Die Synthese des Anthrachinons [16]) und des Anthraflavons [17]).

$$2 C_6 H_5 COOH - 2 H_2 O = C_6 H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6 H_4.$$

b) Einer jeden aromatischen Gruppe werden 2 Atome Wasserstoff durch $_2$(OH) Gruppen entzogen.

---

[13]) A. Baeyer, Ber. d. D. Ch. Ges. 6,224.
V. Meyer und Wurster, ibid. 6,963.
W. Hemilian, ibid. 7,1203.

[14]) M. Kollaritz und März, ibid. 5,447; 6,536.

[15]) A. Bæyer, Ber. d. D. Ch. Ges. 4, 457, 555, 658; 6, 510.
J. Grabowski, „ 4, 661, 725; 6, 1065.
F. Grimm „ 6, 506.

[16]) Kekulé und Franchimont, ibid. 5, 908.
Städel, ibid. 6, 178.

[17]) Barth und Senhofer, An. d. Ch. u. Phar. 170, 100.

Hier gehört die Synthese von Anthracenabkömlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure [18]).

$$C_6H_4(COOH)_2 + C_6H_5OH. - H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_3OH.$$

Meine Untersuchungen hatten das Studium der Condensationserscheinungen in der Naphtalingruppe zur Aufgabe und da die von mir behandelten Vorgänge in die beiden letzten der soeben angeführten Klassen gehören, so werde ich sie in der angegebenen Ordnung beschreiben.

Ich unternahm diese Arbeit auf die Anregung des Herrn Professor A. Bæyer hin; diesem meinen verehrten Lehrer spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die gütige Unterstützung aus, welche er mir im Verlaufe meiner Untersuchungen gewährt hat.

---

a) Condensationserscheinungen die auf Wasserentziehung durch den Sauerstoff des Aldehyds beruhen.

α) Methylal und Naphtalin.

Dinaphtylmethan.

Naphtalin und Methylal reagiren unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausserordentlich stark. Es war aber ziemlich schwer die Bedingungen zu finden, bei welchen man leicht die Bildung von weiteren Condensationsproducten vermeiden konnte. Die Verdünnung mit Eisessig hat sich als unzureichend erwiesen, und ich musste nach anderen Verdünnungsmitteln suchen, mit deren Hülfe die Reaction gemässigter verlaufen würde. Als die beste Darstellungsmethode hat sich folgende herausgestellt. In 20 Theilen Chloroform werden 5 Theile Naphtalin aufgelöst und mit 1 Theile Methylal zusammengemischt, dann mit kaltem Wasser abgekühlt und unter fortwährender Abkühlung 10 Theile conc. Schwefelsäure

---

[18]) A. Bæyer, und H. Caro B. d. D. Ch. Ges. 7, 968.
Grimm, B. d. D. Ch. Ges. 6, 506.

in kleinen Quantitäten zugesetzt. Bei dem Zusetzen von Schwefelsäure muss das Ganze stark geschüttelt werden, und sobald man alle Schwefelsäure zugesetzt hat, wird die ganze Mischung unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden ungefähr 20—30 Theile Wasser zugesetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand auf dem Seihtuche abgeseiht, mit Wasser ausgewaschen, mit Aether ausgekocht, der ätherische Auszug durch das Seihtuch abfiltrirt, auf dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Aether auf dem Wasserbade vollkommen abdestillirt. Die zurückbleibende Masse wird auf freiem Feuer aus einer Retorte abdestillirt, bis die Temperatur über 300° steigt, dann wird die Retorte abgekühlt, die erhaltene pechartige schwarze Masse in eine kleinere Retorte gebracht, und weiter auf freiem Feuer destillirt. Auf diese Weise erhält man ein dunkel gefärbtes Destillat, das mit dem gleichen Volumen Alcohol zusammengerieben vollkommen kristallinisch erstarrt, und nach dem Umkristallisiren aus heissem Alcohol schon ziemlich reines Dinaphtylmethan liefert. Bei der ersten Kristallisation setzt sich nach der Abkühlung zuerst ein brauner, flüssiger Kohlenwasserstoff ab, von welchem die klare Lösung abgegossen wird. Man erhält so viel rascher das reine Dinaphtylmethan. Uebrigens reicht schon zweimaliges Umkristallisiren aus, um einen fast analytisch reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das Quantum des rohen Destillats beträgt ungefähr das Doppelte von dem des angewandten Methylals; die Ausbeute an reinem Dinaphtylmethan kommt jedoch kaum der Quantität von Methylal an Menge gleich. Ungeachtet des ziemlich hohen Preisses des Methylals, ist das angegebene Verfahren jedenfalls als eine brauchbare Darstellungsmethode zu betrachten.

Das reine Dinaphtylmethan ist in Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Aus heiss gesättigter alcoholischer Lösung kristallisirt es nach der Abkühlung in kurzen farblosen Prismen, die sich in ungefähr 15 Thl. siedendem und 120 Thl. kaltem Alcohol lösen. Je reiner der Kohlenwasserstoff ist, desto feiner sind die Prismen. — Er schmilzt bei 109° und erstarrt zu einer strahlig kristallinischen Masse. Er destillirt ohne Zersetzung über und scheint

eine ziemlich hohe Temperatur zu ertragen, da die bei der ersten Kristallisation sich zuerst niedersetzende oelige Masse bei dem Destilliren durch eine glühende mit Bimstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel Dinaphtylmethan liefert. — Das reine Dinaphtylmethan destillirt durch eine 1 Meter lange und mit Bimstein gefüllte hellroth glühende Glasröhre zum Theil unzersetzt über, zum Theil verkohlt es und scheint dabei neben Naphtalin noch sehr geringe Mengen eines anderen nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffs zu liefern.

Das Dinaphtylmethan besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}$.

	berechnet.		gefunden.	
$C_{21}H_{16}$			1.	2.
C_{21}	252	94,03	93,56	93,90
H_{16}	16	5,97	6,05	6,06
	268	100,00		

1) 0,178 Grm. Substanz.
0,614 Grm. CO_2 = 0,1665454 Grm. C.
0,097 Grm. H_2O = 0,01077 Grm. H.
2) 0,264 Grm. Substanz.
0,909 Grm. CO_2 = 0,247909 Grm. C.
0,144 Grm. H_2O = 0,016 Grm. H.

Die Entstehung des Dinaphtylmethans erklärt sich durch die folgende Gleichung:

$$CH_2(OCH_3) + 2C_{10}H_8 - 2CH_3OH = CH_2(C_{10}H_7)_2.$$

Es war vor Allem interessant, die Oxydationsproducte des Dinaphtylmethans kennen zu lernen. Es konnte sich ja ein Keton bilden, welches über die Frage, ob die Methangruppe sich in der α oder β Stellung mit der Naphtalingruppe verbindet, Aufklärung zu geben vermochte.

Ich habe zu dem Zwecke das Dinaphtylmethan (1 Thl.) mit einem Gemisch von saurem chromsauren Kalium (10 Thl.) und Schwefelsäure (15 Th. verdünnt mit 3 Volum. Wasser) 3 Tage lang gekocht und in einer eingeschmolzenen Röhre auf 140° 24 Stunden

lang erhitzt. In beiden Fällen habe ich jedoch nur fast vollkommen unverändertes Dinaphtylmethan erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt, bildet Dinaphtylmethan eine Sulfosäure, die jedoch nicht näher untersucht wurde. Mit Pikrinsäure, Brom und rauchender Salpetersäure bildet es charakteristische Verbindungen, die im Folgenden beschrieben sind.

Pikrinsäure und Dinaphtylmethan.

Das Dinaphtylmethan zeigt gegen Pikrinsäure ein eigenthümliches Verhalten. Es verbindet sich nämlich nicht mit einem, sondern mit zwei Molecülen Pikrinsäure und liefert eine schön kristallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16} + 2\ C_6H_3O\ (NO_2)_3$.

Es verbindet sich hier eine jede Naphtalingruppe mit einem Molecül Pikrinsäure; diese Reaction dient in diesem Falle nicht zur Bestimmung der Moleculargrösse des ganzen Molecüls des Kohlenwasserstoffs, sondern nur zur Bestimmung der Anwesenheit und Zahl der Naphtalingruppen.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Molec. Dinaphtylmethan und 2 Molec. Pikrinsäure in möglichst geringer Menge von siedendem Chloroform auflöst und zusammenmischt. Nach dem Erkalten setzen sich rothgelbe Prismen ab, welche mit Chloroform ausgewaschen und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt, folgende Zahlen lieferten:

	berechnet.		gefunden.	
$C_{21}\ H_{16}+2\ C_6H_3O\ (NO_2)_3$			1.	2.
C_{33}	396	54,55	—	54,29
H_{22}	22	3,03	—	3,26
N_6	84	11,57	11,34	11,69
O_{14}	224	30,85	—	—
	726	100,00		

1) 0,4425 Grm. Substanz.
42,5 C. C. Stickstoff bei 13° und 760 m.
gleich 0,05020383 Grm.

2) *a.* 0,266 Grm. Substanz.
0,5295 Grm. CO_2 = 0,14440909 Grm. C.
0,0780 Grm. H_2O = 0,008666 Grm. H.
b. 0,4545 Grm. Substanz.
45,0 C. C. Stickstoff bei 13° und 760 m.
gleich 0,053175146 Gr. N.

Die Verbindung schmilzt bei 142—143°; mit Ammoniak wird sie leicht zersetzt und beim Erhitzen verpufft sie schwach.

Tetranitrodinaphtylmethan.

Rauchende und sogar gewöhnliche Salpetersäure wirkt sehr leicht auf Dinaphtylmethan ein. Dinaphtylmethan, mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure behandelt, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur bald auf, und nach 12—14 Stunden setzen sich kleine rhombische fast farblose Krystalle ab, die von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Eisessig und nachher mit Alcohol ausgewaschen und ausgekocht, endlich unter dem Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}N_4O_8$ zeigten.

	berechnet.		gefunden.	
$C_{21}H_{12}N_4O_8$.			1.	2.
C_{21}	252	56,25	—	56,53
H_{12}	12	2,68	—	2,97
N_4	56	12,50	12,11	—
O_8	128	28,57	—	—
	448	100,00		

1) 0,475 Gr. Substanz.
49,0 C. C. Stickstoff bei 13° und 755 m.
gleich 0,0574968 Grm. N.
2) 0,2655 Grm. Substanz.
0,5430 Grm. CO_2=0,1480909 Grm. C.
0,0710 Grm. H_2O=0,007888 Grm. H.

Es ist also ein vierfach nitrirtes Dinaphtylmethan nach der Gleichung

$$C_{21}H_{16}+4\,NO_3H-4\,H_2O=C_{21}H_{12}(NO_2)_4$$

entstanden, dessen moleculare Zusammensetzung wahrscheinlich folgende ist:

$$CH_2 \begin{matrix} C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ C_{10}H_5(NO_2)_2. \end{matrix}$$

Diese so ausserordentlich leichte Nitrirung ist jedenfalls sehr auffallend. Es scheint die Anwesenheit der Methangruppe die Nitrirung zu erleichtern, da ich auch von Dinaphtyltrichloraethan und Dinaphtyldichloraethylen (siehe unten) bei denselben Bedingungen immer nur tetra-nitro-substituirte Producte erhalten habe.

Das Tetranitrodinaphtylmethan krystallisirt in kleinen glänzenden rhombischen Blättchen, die fast farblos sind, sich jedoch bald an der Luft goldgelb färben. Es scheint beim Erwärmen zwischen 260—270° sich vollkommen zu zersetzen ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. In Alcohol, Aether, Chloroform Benzol und Eisessig ist es sehr schwer, in Anilin ziemlich leicht löslich.

Der entsprechende Amidokörper wurde nicht untersucht.

Dibromdinaphtylmethan.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Molec. Dinaphtylmethan in Aether löst und, unter Abkühlen mit kaltem Wasser, langsam 2 Molec. Brom zusetzt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und bald setzt sich eine schwere ölige Flüssigkeit nieder, die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrt. Diese krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem, dann mit heissem Alcohol ausgewaschen, in wenig heissem Benzol aufgelöst, und umkrystallisirt. Bei kleiner Menge ist es besser nach dem Auflösen in Benzol ungefähr die Hälfte Alcohol zu zusetzen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz hat mit Alcohol ausgewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_2$.

	berechnet.		gefunden.	
	$C_{21}H_{14}Br_2$.		1.	2.
C_{21}	252	59,15	59,19	—
H_{14}	14	3,30	3,50	—
Br_2	160	37,55	—	37,35
	426	100,00		

1) 0,317 Grm. Substanz.
   0,688 Grm. CO_2 = 0,1876363 Grm. C.
   0,100 Grm. H_2O = 0,01111 . . Grm. H.
2) 0,458 Grm. Substanz.
   0,402 Grm. Ag. Br. = 0,1710051 Grm. Br.

Es ist also ein zweifach gebromtes Dinaphtylmethan, das nach der Gleichung

$$C_{21}H_{16} + 2\,Br_2 = C_{21}H_{14}Br_2 + 2\,BrH.$$

entsteht.

Das Dibromdinaphtylmethan entwickelt bei der Destillation Bromwasserstoffsäure und zersetzt sich zum Theil, destillirt aber grösstentheils unzersetzt über. Durch Kochen mit alcoholischer Kalilauge bleibt es unzersetzt. Seine moleculare Zusammensetzung ist wahrscheinlich folgende:

$$CH_2\,(C_{10}H_6\,Br.)_2.$$

Es kristallisirt aus Alcohol in farblosen kleinen rhomboedrischen Kristallen aus, die bei 196° schmelzen.

Aus Aldehyd, Paraldehyd und Naphtalin ist es mir nicht gelungen ein entsprechendes Dinaphtylaethan zu erhalten, dagegen gelang es aus Chloral ein solches darzustellen.

β) Chloral und Naphtalin.

Dinaphtyltrichloraethan.

Chloral unter Einwirkung von Schwefelsäure reagirt auf Naphtalin sehr leicht. Ich habe zuerst die Verbindung des Naphtalins mit Chloral auf die folgende Weise erhalten. Chloral wurde mit Naphtalin gemischt und unter gehöriger Abkühlung mit Schwefelsäure zusammengebracht. Das Gemisch erstarrt bald zu einer ganz festen Masse, die mit warmem Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen wurde. Man bekommt so spröde, weissliche Klumpen, die in siedendem Wasser schmelzen, in Alcohol sehr schwer, aber sehr leicht in Aether löslich sind. Löst man diese Substanz in Aether, setzt Alcohol hinzu und lässt sie sich ruhig absetzen, so kristallisirt sie in sechsseitigen kleinen Tafeln aus, welche im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{22}H_{15}Cl_3$ besitzen.

	berechnet. C_{22} H_{15} Cl_3.		gefunden. 1.
C_{22}	264	68,48	68,23
H_{15}	15	3,89	4,07
Cl_3	106,5	27,63	27,40
	385,5	100,00	

a) 0,273 Grm. Substanz.

0,683 Grm. CO_2 = 0,18162727. Grm. C.

0,100 Grm. H_2 0 = 0,01111 .... Grm. H.

b) 0,286 Grm. Substanz.

0,317 Grm. Ag Cl = 0,07837508 Grm. Cl.

Ihrer Entstehung nach

$$C\,Cl_3\,CHO + 2\,C_{10}\,H_8 - OH_2 = C_{22}\,H_{15}\,Cl_3$$

ist die Verbindung Dinaphtyltrichloraethan.

$$CCl_3\,CH\,(C_{10}\,H_7)_2.$$

Beim weiteren Studium dieser Reaction hat sich herausgestellt, dass das Dinaphtyltrichloraethan viel leichter in reinem Zustande zu erhalten ist, und auch die Ausbeute viel besser ist, wenn man nach folgender Methode verfährt. In einem Gemisch von

3 Thl. Chloral

8 Thl. Naphtalin (fein gepulvert)

6 Thl. Chloroform

werden in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln 6 Thl. engl. Schwefelsäure und nachher 6 Thl. rauchender Schwefelsäure zugesetzt. Das ganze Gemisch erhitzt sich von selbst ziemlich stark und man muss desswegen für gehörige Abkühlung mit kaltem Wasser Sorge tragen.

Sobald die Erwärmung nach dem Zusatz von Schwefelsäure aufhört, ist die Reaction vollendet. Zuerst färbt sich das Gemisch röthlich, dann fleisch-roth, die Kristalle von Naphtalin verschwinden und zuletzt wird es violett bis schwach blau-violett und ganz faserig zusammengezogen. Das erhaltene Product wird dann mit viel Wasser versetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand durch Auswaschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit, mit 10—15 Thl. Alcohol ausgekocht und abfiltrirt.

Auf dem Filter bleibt ein Niederschlag, der in gleicher Menge von siedendem Benzol aufgelöst wird. Aus der Lösung setzen sich nach dem Erkalten dicke, ziemlich grosse Kristalle von Dinaphtyltrichloraethan ab, die Herr Dr. Hinze die Freundlichkeit hatte zu messen. Als Resultate seiner Untersuchungen theilt er Folgendes mit:

«Kristallform: Monoclinisch.

An den vorliegenden Kristallen auftretend:

$p = \infty\ P = (a : b : \infty\ c)$

und $c = OP = (\infty\ a : \infty\ b : c)$

mit den Winkeln

$p : p$ vorn $= 56^0\ 28'$

$p : p$ seitlich $= 123^0\ 32'$

$c : p = 93^0\ 20'$

Hieraus folgt das Kristallsystem von Klinodiagonale zu Orthodiagonale

$$a : b = 1{,}8766 : 1$$

und die Achsenschiefe $a\ c = 97^0\ 4'$.

Die Kristalle sind nach der Basis tafelartig ausgebildet, mit matten und abgerundeten Flächen, so dass die Messungen nur als approximative zu bezeichnen sind.»

Die Kristallisation erfolgt gewöhnlich erst einige Stunden nach der Abkühlung. Man kann sie aber fast sogleich hervorbringen, wenn man zu einer Benzollösung ungefähr gleiche Theile von Alcohol zusetzt. In letzterem Falle erhält man jedoch etwas kleinere Kristalle.

Das Dinaphtyltrichloräthan ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alcohol, sehr schwer löslich in siedendem Alcohol und in kaltem Aether. Bei längerem Kochen lösst es sich in Aether etwas leichter, aber am leichtesten in Benzol, Chloroform und Anilin. Aus Aether kristallisirt es in vereinzelten Kristallen, die prismatisch aussehen, jedoch denselben Schmelzpunkt wie die aus Benzol erhaltenen zeigen. Es schmilzt bei 156° zu einer klaren, wasserhellen Flüssigkeit. Bei der Destillation verliert es ein Molecül Salzsäure und geht in Dinaphtyldichloraethylen (Sp. 219°) über.

In dem rohen Dinaphtyltrichloraethan scheint noch ein zweiter

isomerer Körper enthalten zu sein. Destillirt man nämlich das rohe Product oder den Rückstand, welchen man nach dem Abdestilliren der bei der Reinigung erhaltenen alcoholischen Mutterlaugen gewinnt, zweckmässig unter Zugabe von 20 Proc. Kalk, so bekommt man ein mit dem oben erwähnten isomeres Dinaphtyldichloraethylen, welches wegen seines niedrigeren Schmelzpunctes (159°) als α-Dinaphtyldichloraethylen bezeichnet werden mag. Es gelang mir zwar nicht, die ursprüngliche Substanz in reinem Zustande darzustellen, indessen dürfte es kaum einem Zweifel unterliegen, dass bei der Einwirkung von Chloral auf Naphthalin neben dem eben beschriebenen β- auch ein α-Dinaphtyltrichloraethan entsteht. β-Dinaphtyltrichloraethan (Sp. 156°) verliert mit alcoholischer Kalilauge 12 Stunden gekocht, ein Molecul Salzsäure und geht in β-Dinaphtyldichloraethylen über (Sp. 219°).

β-Dinaphtyltrichloraethan (1 Thl.) bleibt bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch von saurem chromsauren Kalium (10 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl. verdünnt mit 3 Vol. Wasser) fast vollkommen unverändert. Mit diesem Gemisch in einer Röhre eingeschmolzen und auf 180°, 24 Stunden lang erhitzt, geht es fast vollkommen in β-Dinaphtyldichloraetylen über.

Das β-Dinaphtytrichloraethan mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (20 Thl.) auf 200° während 48 Stunden erhitzt, liefert ein schwarzes Product, welches in Wasser, Alcohol und Aether unlöslich, aber leicht in Anilin und Nitrobenzol löslich ist, doch aus keinem von diesen Lösungsmitteln kristallisirt. Das rohe Product mit Wasser und verdünnter Kalilauge ausgewaschen und der Destillation unterworfen, liefert neben Naphtalin noch ein zweites Product, das in Aether schwer, aber in Benzol leicht löslich ist und daraus umkristallisirt, nur β-Dinaphtyldichloraethylen zu sein scheint.

Digerirt man das β-Dinaphtyltrichloraethan einige Stunden auf dem Wasserbade mit 10 Thl. rauchender Schwefelsäure, so löst es sich ohne Salzsäurentwickelung auf. Erst bei weiterem Digeriren fängt Salzsäuern an sich zu entwickeln, die braunviolette Farbe der Mischung geht ins Braune über und man erhält eine Sulfosäure, die jedoch nicht näher untersucht wurde.

β-Dinaphtyltrichloraethan in Chloroform aufgelöst und mit Brom behandelt, entwickelt Bromwasserstoffsäure und liefert ein Bromid, das nicht zu kristallisiren scheint. Die Destillation oder das Kochen dieses Productes mit alcoholischer Kalilauge hat auch keine besonderen Resultate ergeben.

Rauchende Salpetersäure mit dem β-Dinaphtyltrichloraethan liefert ein vierfach nitrirtes β-Dinaphtyltrichloraethan.

Zinkstaub und Kalk zersetzen bei der Temperatur der Dunkelrothgluth das β-Dinaphtyltrichloraethan und liefern neben Naphtalin und einem flüssigen Producte (wahrscheinlich Jsodinaphtylaethylen $CH_2C[C_{10}H_7]_2$) zwei Kohlenwasserstoffe, von welchen der eine das Dinaphtylacetylen, das andere das Acetylen des Dinaphtyls zu sein scheint. Bleioxyd und Zinkoxyd liefern unter denselben Bedingungen neben dem flüssigen Producte fast ausschliesslich das Acetylen des Dinaphtyls ($C_{22}H_{12}$); Mennige liefert nur das erwähnte flüssige Product; und Natronkalk nur Dinaphtylacetylen.

α-Dinaphtyldichlorœthylen.

Diese Verbindung erhält man, wie schon oben angeführt wurde, aus den bei der Reinigung des Dinaphtyltrichlorœthans abfallenden alcoholischen Mutterlaugen durch Abdampfen und Destilliren des Rückstands mit 20 % Kalk. Nach dem Auflösen des Destillats in heissem Benzol und Abdampfen setzt sich das β-Dinaphtyldichlorœthylen und zuletzt das α-Dinaphtyldichlorœthylen ab, das sich durch seine Form leicht erkennen lässt. Es kristallisirt nämlich in Warzen, die aus feinen Nadeln bestehen. Diese Warzen werden dann durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Alcohol gereinigt. Man kann auch leicht das α-Dinaphtyldichlorœthylen auf folgende Weise erhalten:

a) Indem man das rohe Destillat mit Alcohol auskocht, oder mit kaltem Chloroform behandelt und abfiltrirt. Es bleibt dann auf dem Filter das β-Dinaphtyldichlorœthylen zurück, während das α-Dinaphtyldichlorœthylen sich in Lösung befindet, und durch Umkristallisiren aus heissem Alcohol gereinigt werden muss.

b) Indem man das rohe Destillat in möglichst kleiner Menge von siedendem Benzol auflöst. In diesem Falle wird nach zwölf Stunden die Mutterlauge von den abgeschiedenen Kristallen (β-Dinaphtyldichloræthylen) abgezogen und mit gleichem Volumem von Alcohol versetzt. In Folge dessen bleibt in der Mutterlauge nur α-Dinaphtyldichloræthylen, denn nach 1/2 Stunde fällt der Rest von β-Dinaphtyldichloræthylen aus. Das in der Mutterlauge zurückgebliebene α-Dinaphtyldichloræthylen kristallisirt nach 1 — 2 Tagen ebenfalls fast vollkommen heraus.

Die Reinigung geht in allen Fällen ziemlich schlecht von Statten, und es ist kaum möglich durch Umkristallisiren aus Alcohol ein Product zu erhalten, das vollkommen frei von β-Dinaphtyldichloræthylen ist.

Das α-Dinaphtyldichloræthylen durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Alcohol gereinigt und bei 120° getrocknet, hat folgende Zahlen ergeben:

	berechnet.		gefunden.		
	C_{22} H_{14} Cl_2		1.	2.	3.
C_{22}.	264	75,6	75,46	75,30	75,40
H_{14}.	14	4,0	4,30	4,30	4,09
Cl_2.	71	20,4	20,40	—	—
	349	100,0			

1) *a.* 0,2115 Grm. Substanz.
0,582 Grm. CO_2 = 0,15718 Grm. C.
0,082 Grm. H_2O = 0,00911 Grm. H.
b. 0,391 Grm. Substanz.
0,1613 Grm. Ag. Cl. = 0,079746224 Grm. Cl.

2) 0,205 Grm. Substanz.
0,566 Grm. CO_2 = 0,1543636 Grm. C.
0,0795 Grm. H_2O = 0,008833 Grm. H.

3) 0,2105 Grm. Substanz.
0,582 Grm. CO_2 = 0,15872727 Grm. C.
0,0775 Grm. H_2O = 0,008611 Grm. H.

α-Dinaphtyldichloræthylen schmilzt bei 149 - 150°; es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alcohol, leicht

in Aether, Benzol und Chloroform. Aus heissem Alcohol kristallisirt es in langen feinen farblosen Nadeln. Das α-Dinaphtyldichloræthylen scheint gegen chemische Reagentien im Allgemeinen weniger beständig zu sein, als die entsprechende β-Verbindung. In Chloroformlösung mit Brom behandelt, liefert es keine gut charakterisirte Verbindung; mit rauchender Salpetersäure dagegen ein kristallinisches Nitroproduct, das bei 213-214° schmilzt. Die Ausbeute von α-Dinaphtyldichlorætylen ist in keinem Falle eine beträchtliche. Man erhält es gewöhnlich nur in sehr geringen Quantitäten im Verhältniss zu dem β-Dinapthyldichloræthylen.

β-Dinaphtyldichloraethylen.

Ich habe zuerst diese Verbindung durch Kochen von rohem Dinaphtyltrichtoraethan mit alcoholischer Kalilauge erhalten. Diese Methode ist jedoch keinenfalls zu empfehlen. Man erhält viel bessere Resultate durch Destillation des rohen Dinaphtyltrichloracthans. — Das rohe Destillat, aus heissem Benzol einige Male umkristallisirt, liefert vollkommen reines β-Dinaphtyldichloraethylen, das die Zusammensetzung C_{22} H_{14} Cl_2 besitzt.

	berechnet:		gefunden:		
	C_{22} H_{14} Cl_2		1.	2.	3.
C_{22}	264	75,6	75,37	75,50	75,44
H_{14}	14	4,0	4,29	4,26	4,11
Cl_2	71	20,4	20,00	—	—
	349	100,0			

1) 0,256 Grm. Substanz (erhalten aus Dinaphtyldichloraethylen durch Kochen mit alcoholischer Kalilauge, umkristallisirt aus Anilin und getrocknet in Vacuum) liefert

0,7075 Grm. CO_2 = 0,19295454 Grm. C.

0,099 Grm. H_2O = 0,011 Grm. H.

b) 0,244 Grm. Substanz.

0,200 Grm. Ag Cl = 0,040,449 Grm. Cl.

2) Erhalten durch Destillation des Dinaphtyltrichloraethans, umkristallisirt aus Benzol, und getrocknet bei 150°,

a) 0,1955 Grm. Substanz.
0,5415 Grm. CO_2 = 0,14768181.. Grm. C.
0,0750 Grm. H_2O = 0,00833.. Grm. H.

3) Erhalten und gereinigt wie Nr. 2.

a) 0,2095 Grm. Substanz.
0,5795 Grm. CO_2 = 0,15804 Grm. C.
0,0775 Grm. H_2O = 0,0086111 Grm. H.

Es ist also ein Dinaphtylirtes Dichloraethylen von der Zusammensetzung.

$$C\,Cl_2\,C\,(C_{10}\,H_7)_2$$

das nach der folgenden Gleichung entstanden ist.

$$\begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ CH\,(C_{10}\,H_7)_2 \end{matrix} \quad - Cl\,H = \begin{matrix} C\,Cl_2 \\ \| \\ C\,(C_{10}\,H_7). \end{matrix}$$

Es entsteht auch, wie schon oben angeführt ist, bei der Oxydation von β-Dinaphtyltrichloraethan und weiter in sehr kleinen Quantitäten bei der Bildung von Dinaphtylacetylen und Acetylen des Dinaphtyls. Es schmilzt bei 219° und destillirt ohne Zersetzung über bei mehr als 360°. Es löst sich sehr schwer in Alcohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, viel leichter in siedendem Benzol, und sehr leicht im heissen Anilin. Aus heissem Benzol kristallisirt es in kurzen viereckigen Säulen, aus heissem Anilin in kleinen spitzen zu Gruppen vereinigten Kristallen aus, jedoch schmelzen die beiden Formen bei derselben Temperatur.

Das β-Dinaphtyldichloraethylen in Chloroform aufgelöst, und mit 2 Molec. Brom behandelt, entwickelt Bromwasserstoffsäure. Nach dem Verdunsten des Chloroforms, erhält man kristallinische Krusten, die mit heissem Alcohol ausgewaschen, sich aus einem Gemisch von heissem Alcohol und Benzol umkristallisiren lassen. Es scheint sich hier ein Zweifachgebromtes β-Dinaphtyldichloraethylen zu bilden, das jedoch nicht näher untersucht wurde.

Das β-Dinaphtyldichtoræthylen mit kalter rauchender Salpetersäure behandelt, liefert ein vierfach nitrirtes β-Dinaphtyldichtoræthylen, das bei 292—293° schmilzt, während die entsprechende Nitroverbindung von α-Dinaphtyldichloraethylen schon bei 213—214° schmilzt.

Das β-Dinaphtyldichloraethylen scheint von allen Verbindungen des Chlorals mit Naphtalin die beständigste zu sein.

Tetranitro-β-Dinaphtyltrichloraethan.

Diese Verbindung entsteht, wenn man β-Dinaphtyltrichloraethan fein gepulvert mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure behandelt und 2 bis 3 Tage ruhig stehen lässt. Während dieser Zeit sinkt das zuerst oben schwimmende Pulver zu Boden, und verwandelt sich dabei in eine fein-körnig kristallinische Masse, die von Salpetersäure über dem Platinconus abfiltrirt, mit Eisessig ausgewaschen, mit Benzol ausgekocht und ausgewaschen, und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung
C_{22} H_{11} N_4 O_8 Cl_3 besitzt.

	berechnet:		gefunden:
C_{22} H_{11} N_4 O_8 Cl_3			1.
C_{22}	264	46,68	46,81
H_{11}	11	1,95	2,13
N_4	56	9,90	—
Cl_3	106,5	18,83	18,86
O_8	128	22,65	—
	565,5	100,00	

a) 0,261 Grm. Substanz.
0,448 Grm. CO_2 = 0,1221818 Grm. C.
0,050 Grm. H_2O = 0,00555 Grm. H.
b) 0,2845 Grm. Substanz.
0,2180 Grm. Ag Cl = 0,05389832 Grm Cl.

Es ist also ein vierfach nitrirtes β-Dinaphtyltrichloraethan von der molecularen Zusammenzetzung:

$$C\,Cl_3 - CH \begin{cases} C_{10}\,H_5\,(NO_2)_2 \\ C_{10}\,H_5\,(NO_2)_2. \end{cases}$$

Es ist ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 258° schmilzt, und auf dem Platinblech erhitzt, schwach verpufft. Es ist in Alcohol, Aether, Eisessig und Benzol unlöslich.

Die Nitroverbindungen des α-Dinaphtyldichlorœthylens und β-Dinaphtyldichlorœthylens.

Die beiden Verbindungen erhält man aus den entsprechenden Dinaphtyldichlorœthylenen ganz auf dieselbe Weise wie Tetranitro-

β-Dinaphtyldichlorœthylen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Einwirkung, besonders bei α-Dinaphtyldichlorœthylens, wenigstens 8-10 Tage dauern muss. Die beiden Producte mit Eisessig ausgewaschen, mit Benzol ausgekocht, stellen ein gelbes kristallinisches Pulver dar. Die α-Verbindung wurde nicht analysirt, es ist aber kaum zu bezweifeln, dass die beiden Verbindungen dieselbe Zusammensetzung haben, da sie auf gleiche Weise erhalten, fast dieselben Schmelzungsunterschiede zeigen, wie die entsprechenden Dinaphtyldichlorœthylene.

α-Dinaphtyldichlorœthylen. Sp. 159-160
β-Dinaphtyldichlorœthylen. Sp. 219° } Unterschied: 69-71°.

Nitroverbindung von α-Dinapthyldichlorœthylen. Sp. 213-214° . . . . . .
Nitroverbindung von β-Dinaphtyldichlorœthylen. Sp. 292-293° . . . . . } Unterschied: 79°.

Die Nitroverbindung von β-Dinaphtyldichlorœthylen, unter dem Exsiccator getrocknet, hat die folgende Zusammensetzung, $C_{22}\ H_{10}\ N_4\ O_8\ Cl_2$ ergeben.

	berechnet.		gefunden.
C_{22}.	264	49,90	50,01
H_{10}.	10	1,90	2,09
Cl_2,	71	13,42	13,64
N_4.	56	10,59	10,71
O_8.	128	24,19	—
	259	100,00	

a) 0,301 Grm. Substanz.
0,552 Grm. C. O^2. = 0,1505454 Grm. C.
0,057 Grm. H_2. O = 0,006333 Grm. H.

b) 0,355 Grm. Substanz.
0,200 Grm. Ag. Cl. = 0,049448 Grm. Cl.

c) 0,427 Grm. Substanz,
39,5 C. C. Stickstoff bei 13° und 755 m.
= 0,0457253 Grm. N.

Es ist also ein vierfach nitrirtes β-Dinaphtyldichlorœthylen von der Zusammensetzung

$$C\ Cl_2 = C \begin{cases} C_{10}\ H_5\ (N\ O_2)_2. \\ C_{10}\ H_5\ (N\ O_2)_2. \end{cases}$$

Diese Nitro-Verbindungen der beiden Dinaphtyldichlorœthylenen sind in Alcohol, Aether und Benzol fast einlöslich, in Anilin ziemlich leicht löslich.

Dinaphtylacethylen.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der Destillation des β-Dinaphtyltrichloraethans durch eine schwach glühende, mit Zinkstaub oder Kalk, Zinkoxyd oder Natronkalk gefüllte Röhre. Die Destillation über Natronkalk liefert die beste Ausbeute, und besonders dann, wenn die Röhre 45—50 Ctm. lang und 8— 10 Millm. breit ist, und auf einer Länge von 25 Ctm. mit einem Gemisch von β-Dinaphtyltrichloraethan (1 Thl.) mit feingekörntem Natronkalk (10 Thl.) gefüllt wird. Man fügt vorne noch eine Schicht (10 Ctm. lang) von reinem Natronkalk hinzu und lässt das Ende der Röhre (10—15 Ctm.) frei. Die Röhre muss etwas geneigt liegen. Man erhält so ein schwarzes Destillat, dass sogleich oder erst nach einigen Stunden kristallinisch erstarrt. Dieses Product wird durch ein- oder zweimaliges Destilliren gereinigt, und mit Aether ausgezogen. Nachdem der Aether grösstentheils verdunstet ist, setzen sich kleine Nadeln von Dinaphylacethylen, und in der Mutterlauge bleiben ölige Producte. Der erhaltene rohe Kohlenwasserstoff wird dann noch ein- oder zweimal aus Aether und mehrere Male aus siedendem Alcohol umkristallisirt. Die auf diese Weise erhaltene langen feinen Nadeln zeigen die Zusammensetzung C_{22}. H_{14}.

	berechnet.		gefunden.			
	C_{22} H_{14}.		1.	2.	3.	4.
C_{22}.	264	94,96	94,15	94,17	94,55	94,46
H_{14}.	14	5,04	5,26	5,11	5,15	5,11
	278	100,00				

1) 0,1245 Grm. Substanz erhalten durch Destillation über Kalk.
0,4298 Grm. CO_2. = 0,11721818 Grm. C.
0,0590 Grm. H_2O. = 0,006555 Grm. H.

2) 0,1845 Grm. Substanz (erhalten durch Destillation über

Zinkstaub, umkristallisirt aus Aether, Alcohol und getrocknet bei 120°).

0,637 Grm. CO_2 = 0,17372727 Grm. C.

0,085 Grm. H_2O = 0,00944 Grm. H.

3) 0,165 Grm. Substanz (erhalten durch Destillation über Natronkalk, gereinigt wie oben angegeben, getrocknet bei 150°).

0,572 Grm. CO_2 = 0,15600 Grm. C.

0,0765 Grm. H_2O = 0,0085 Grm. C.

4) 0,179 Grm. Substanz (erhalten und gereinigt wie No. 3).

0,620 Grm. CO_2 = 0,16909 Grm. C.

0,0823 Grm. H_2O = 0,009144 Grm. H.

Die Entstehung des Dinaphtylacetylens erklärt sich durch folgende Gleichung

$$C\,Cl_3\,CH\,(C_{10}\,H_7)_2 - ClH - Cl_2 = C_{22}\,H_{14}.$$

Da jedoch dass β-Dinaphtyltrichloraethan schon bei der Destillation in β-Dinaphtyldichloraethylen übergeht, so muss man eigentlich das Dinaphtylacetylen von dem Dinaphtyldichloracetylen ableiten.

$$C\,Cl_2 - C\,(C_{10}\,H_7)_2 - Cl_2 = C_2\,(C_{10}\,H_7)_2.$$

Das Dinaphtylacetylen sollte seiner Entstehung nach, folgende Zusammensetzung haben:

$$= C = C\,(C_{10}\,H_7)_2.$$

Da jedoch eine solche Verbindung nicht existiren kann, so muss es oder durch Verdoppelung der Moleculargrösse ein Tetranaphtylquartylen oder durch eine moleculare Umlagerung ein wirkliches Dinaphtylacetylen

$$\begin{array}{l} C - C_{10}\,H_7 \\ \vert\vert\vert \\ C - C_{10}\,H_7 \end{array}$$

sein. Die zweite Voraussetzung findet eine wichtige Begründung in den Arbeiten von G. Goldschmidt und E. Hepp. Diese haben nämlich nachgewiesen, dass eine vollkommen analoge Umlagerung stattfinden kann, indem sie aus Diphenyltrichloraethan und Diphenylmonochloraethan Stilben erhielten. Mein Dinaphtylacetylen wäre demnach ein Tolan des Naphtalins. Da ich die Reductions- und Oxydationsproducte der in Rede stehenden Verbindung nicht studiren konnte,

so muss ich mich bei der Benennung derselben auf das analoge Verhalten der entsprechenden Benzolverbindung stützen; ich nenne den betreffenden Kohlenwasserstoff also Dinaphtylacetylen. Was die Eigenschaften desselben anbelangt, so schmilzt derselbe bei 225° und destillirt über bei mehr als 360°, wobei eine Zersetzung statt zu finden scheint. Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, zerfällt er in ein sehr feines Pulver und geht nach 6—8 Tagen in eine Nitroverbindung über, die mit Eisessig ausgewaschen und mit Alcohol ausgekocht, beim Erhitzen sich zersetzt (über 360°) ohne zu schmelzen.

Acetylen des Dinaphtyls.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht fast unter denselben Bedingungen wie das Dinaphtylacetylen und fast immer mit ihm zusammen. Am besten jedoch erhält man das Acetylen des Dinaphtyls wenn man das β-Dinaphtyltrichloræthan mit 15 Thl. Zinkoxyd oder Bleioxyd gemischt, in eine Röhre bringt und bei der Temperatur von Dunkelrothglühhitze destillirt. Es ist am vortheilhaftesten, wenn die Röhre nicht länger als 30--50 Ctm. lang ist und 6--8 Millim. Durchmesser hat. Man bringt zuerst in die Röhre eine 20 Ctm. lange Schicht von reinem Zinkoxyd und lässt am Ende einen Raum von 5—8 Ctm. frei. Der erhaltene dunkelgefärbte kristallinische Niederschlag wird mit Aether ausgekocht und abfiltrirt.

In dem Filtrat finden sich: Dinaphtylacetylen, ölige Producte und Naphtalin, — in dem Rückstand das Acetylen des Dinaphtyls. Es wird dann mit Benzol ausgekocht und heiss abfiltrirt. Nachdem das Benzol gröstentheils verdunstet oder abgedampft ist, setzen sich blättrige Kristalle von dem Acetylen des Dinaphtyls. Die Mutterlauge wird von den Kristallen abgesaugt, welche dann mit kaltem Benzol ausgewaschen und bei bei 120° getrocknet werden; sie sublimiren bei 280—300°.

Durch Sublimation erhält man grosse Blätter, die violett gefärbt sind und immer etwas Chlor enthalten. Dieser Chlorgehalt stammt wahrscheinlich von dem Dinaphtyldichloraethylen her, welches gegen Lösungsmittel und Sublimation sich vollkommen ebenso verhält wie

das Acetylen des Dinaphtyls. Vielleicht konnte die Reinigung durch die Pikrinsäure-Verbindung den reinen Kohlenwasserstoff liefern. Ich hatte aber leider nur zu geringe Quantitäten um diese Methode anwenden zu können. Eine Verbrennung des nur durch Kristallisation und Sublimation gereinigten Kohlenwasserstoffs (bei 120° getrocknet) hat die folgenden Resultate ergeben.

	berechnet.		gefunden.
C_{22}	264	95,65	94,2
H_{12}	12	4,35	4,1
	276	100,00	

0,103 Grm. Substanz.
0,356 Grm. CO_2 = 0,0970909 Grm. C.
0,038 Grm. H_2O = 0,0042222 Grm. H.

Das Acetylen des Dinaphtyls in Chloroform aufgelöst und mit einer Chloroformlösung von Pikrinsäure versetzt, liefert feine dunkelrothgefärbte Nadeln von einer Pikrinsäure-Verbindung, die mit Chloroform und Alcohol ausgewaschen, unter dem Exsiccator getrocknet, die folgende Zahlen ergeben hat:

	berechnet.		gefunden.
$C_{22}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$			1
C_{28}	336	66,5	67,0
H_{15}	15	3,0	3,5
N_3	42	8,9	—
O_7	112	22,2	—
	505	100,0	

0,107 Grm. Substanz.
0,2630 Grm. CO_2 = 0,07172777 Grm. C.
0,0340 Grm. H_2O = 0,0037777 Grm. H.

Leider liefern die beiden Analysen keine genau stimmenden Zahlen. Der Kohlenwasserstoff bildet sich in allen Fällen nur in sehr geringen Mengen und desshalb war es mir unmöglich ihn in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Das Acetylen des Dinaphtyls aus der Pikrinsäure-Verbindung durch Ammoniak abgeschieden scheint farblos zu sein. Es schmilzt bei 270°. Seine Pikrinsäure-Verbindung schmilzt bei 240—241°. Mit kalter rauchender

Salpetersäure behandelt liefert es nach 4—5 Tagen eine Nitroverbindung, die ohne zu schmelzen sich zersetzt (über 360°). Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie wie Schiesspulver unter Zurücklassung von reiner Kohle.

---

b) Condensationserscheinungen, welche auf der Wasserabspaltung zwischen verschiedenen Molecülen mit Hülfe der Hydroxylgruppen beruhen.

α) Kohlensäure und α-Naphtol.

Carboneindi-α-naphtolanhydrid.

Von dem Augenblicke der Entdeckung der Rosolsäure an machten viele Chemiker*) die letztere zum Gegenstande ihrer Untersuchung, und da sie die moleculare Zusammensetzung dieser Verbindung nicht finden konnten, so begannen sie das Studium der Rosolsäure-Reaction mit den analogen Verbindungen. So beschäftigte sich Eller mit den Verbindungen, welche man durch Einwirkung von Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure auf α-Naphtol erhält; er gab jedoch wegen mangelnden Erfolges die Arbeit bald auf, wahrscheinlich weil er zu hohe Temperatur anwandte. Lässt man jedoch unter geeigneten Verhältnissen und bei niedriger Temperatur Oxalsäure und Schwefelsäure auf α-Naphtol wirken, so erhält man ein kristallinisches Product. Als das beste Verfahren stellte sich dabei Folgendes heraus: man erhitzt 8 Thl. conc. Schwefelsäure, 15 Thl. α-Naphtol und 10 Thl. entwässerter Oxalsäure in einem Kolben im Oelbade auf 110—115° bis das Gemisch fast erstarrt. Eine längere Einwirkung als 4—8 Stunden ist zu vermeiden, da sonst die Schwefelsäure auf die erhaltenen Producte zu wirken beginnt. Die letzteren werden mit Wasser ausgewaschen und mit Alcohol ausgekocht und heiss abfiltrirt. Die der Rosolsäure analogen Producte gehen in Lösung, und auf dem Filter bleibt ein röthlicher Niederschlag, welcher mit siedendem Alcohol ausgewaschen und in siedendem Benzol gelöst wird. Um das Auflösen in Benzol zu bewerkstelligen,

*) Wagners Jahresbericht 1872, 681.

muss man von dem letzteren eine grosse Menge nehmen und das Kochen mehrere Stunden lang fortsetzen. Die so erhaltene Lösung filtrirt man heiss ab, und destillirt dann das Benzol so weit ab, bis die Ausscheidung von Kristallen beginnt. Bis zur Beendigung der Kristallisation vergehen mindestens zwölf Stunden; trotzdem bleibt in der Mutterlauge immer noch ein bedeutender Rückstand. Um die Kristalle rein zu erhalten, muss man sie mehrmals mit Hülfe von siedendem Benzol umkristallisiren. Während man zuerst ziemlich grosse Kristalle erhält, deren Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ zu sein scheint, bilden sich nach ca. 20maligem Umkristallisiren mikroskopische farblose, stark glänzende rhombische Blättchen, welche zwischen 100—120° getrocknet die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ zeigten.

	berechnet.		gefunden.
	$C_{21}H_{12}O_2$		1.
C_{21}	252	85,13	84,88
H_{12}	12	4,05	4,14
O_2	32	10,82	—
	296	100,00	

1) 0,2625 Grm. Substanz.
0,8170 CO_2 = 0,2228181 Grm. C.
0,0978 Grm. H_2O = 0,0108666 Grm. H.

Diese Verbindung schmilzt über 360°; sie lässt sich weder sublimiren noch destilliren, sie ist unlöslich in Alcohol und alkoholischer Kalilauge, sehr schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in Benzol, Aceton und Chloroform. Mit Chloroform lässt sie sich durch Umkristallisiren sehr gut reinigen; mit conc. Schwefelsäure auf 150—180° erhitzt, liefert sie ein rothes Product, welches in Wasser und Alcohol löslich ist und eine grosse Unbeständigkeit zeigt.

Die Entstehung und moleculare Zusammensetzung der Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ lässt sich auf folgende Weise erklären. Zunächst zerfällt die Oxalsäure unter Einwirkung von Schwefelsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + OH_2.$$

Die gebildete Kohlensäure, die wir uns in dem Augenblicke ihrer Entstehung als Hydrat vorstellen wollen, wirkt auf zwei Molecüle α-Naphtol.

Es bildet sich Wasser und ein Product von der Zusammensetzung $C_{21}\ H_{16}\ O_3$, also isomer mit dem normalen kohlensauren Aether des α-Naphtols. Die Kohlensäure wirkt jedoch hier nicht Aether bildend, sondern auf ähnliche Weise wie wasserfreie Schwefelsäure auf Phenol bei der Bildung von Oxysulfobensid. Wenn wir uns jetzt denken, dass die Verbindung $C_{21}\ H_{16}\ O_3$ in dem Augenblicke ihrer Entstehung unter Einwirkung von Schwefelsäure ein Molecül Wasser verliert, so erhalten wir unsere Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}\ H_{14}\ O_2$. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken.

$$CO\ (OH)_2 + 2\ C_{10}\ H_7\ OH - 2\ H_2\ O = CO \begin{matrix} C_{10}\ H_6\ OH. \\ C_{10}\ H_6\ OH. \end{matrix}$$

$$CO\ (C_{10}\ H_6\ OH)_2 - OH_2 = CO \begin{matrix} C_{10}\ H_6 \\ C_{10}\ H_6 \end{matrix} \Big| O.$$

oder auch

$$CO_2 + 2\ C_{10}\ H_7\ OH. - 2\ H_2\ O = C_{21}\ H_{14}\ O_2.$$

Diese Verbindung wollen wir *Carbonein-di-α-naphtolanhydrid* benennen. Die Zusammensetzung und Entstehung dieser Verbindung scheint für die Erklärung der Entstehung und molekularen Zusammensetzung der Rosolsäure ausserordentlich wichtig zu sein. Dale und Schorlemmer haben vor Kurzem nachgewiesen, dass dem Aurin die Formel $C_{20}\ H_{11}\ (OH)_3$ zukommt. Es soll aus 2 Molecülen Kohlenoxyd und 3 Molecülen Phenol unter Austritt von 2 Molecülen Wasser entstehen:

$$2\ CO + 3\ C_6\ H_5\ OH - 2\ OH_2 = C_{20}\ H_{14}\ O_3,$$

während Carbonein-di-α-naphtolanhydrid nach der Gleichung

$$CO_2 + 2\ C_{10}\ H_7\ OH - 2\ OH_2 = C_{21}\ H_{12}\ O_2$$

entsteht.

Da jedoch bei der Zersetzung von Oxalsäure zu gleicher Zeit Kohlenoxyd und Kohlensäure sich bilden, so kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die beiden eben angeführten Reactionen zu gleicher Zeit verlaufen können. In dem Falle liesse sich die Bildung von Rosolsäure nach folgender Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_2\,H_2\,O_4 - 2\,CO + 2\,CO_2 + 2\,H_2\,O$$

$$2\,CO + 2\,CO_2 + 7\,C_{10}\,H_8\,O = \underbrace{2\,C_{21}\,H_{12}\,O_2}_{\text{Carboneindi-}\alpha\text{-naphtolanhydrid}}.$$

$$+ 6\,H_2\,O + \underbrace{C_{32}\,H_{20}\,O_3}_{\text{Unbekannt.}}.$$

$$2\,CO + 2\,CO_2 + 7\,C_6\,H_6\,O = \underbrace{2\,C_{13}\,H_8\,O_2}_{\text{Unbekannt.}}.$$

$$+ 6\,H_2\,O + \underbrace{C_{20}\,H_{14}\,O_3}_{\text{Aurin.}}.$$

Um diese Reaction festzustellen, war es vor allem nothwendig, die beiden unbekannten Producte $C_{32}\,H_{20}\,O_3$ und $C_{13}\,H_8\,O_2$ zu finden. Ich habe meine Aufmerksamkeit besonders auf $C_{32}\,H_{20}\,O_3$ gerichtet. Die Nebenprodukte, die ich bei der Darstellung von Carboncin-di-α-naphtolanhydrid erhielt, fanden sich alle in dem alcoholischen Auszuge. Nach dem Abdampfen hat sich eine schwarzbraune harzige Masse abgeschieden. Sie löste sich in verdünnter Kali- oder Natronlauge zuerst blau, nachher sehr schön grün. Aus der alkalischen Lösung fällt durch verdünnte Schwefelsäure ein braunrother flockigen Niederschlag der sich an der Luft sehr leicht zu verändern scheint, dieser Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet, löst sich ziemlich leicht in Alcohol, Eisessig und Aceton, kristallisirt aber daraus nicht. — Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich ohne zu sublimiren oder zu destilliren. Er wurde dann in eine Retorte gebracht und auf 250° im Oelbade erhitzt. Er schmilzt dabei und bläht sich auf. Leitet man durch die so geschmolzene Masse einen Strom von überhitztem Wasserdampf, so geht noch etwas Naphtol über und es resultirt eine rothschwarze kohlige Masse, die in Alcohol, Aether, Eisessig, Essigsäure Anhydrid, Aceton und Benzol unlöslich, aber in Anilin leicht löslich ist. Diese schwarze Masse wurde mit alcoholischer Kalilauge ausgekocht, und mit Alcohol und Wasser ausgewaschen. Auf dem Platinblech erhitzt, blässt sie sich etwas auf und verbrennt wie Zunder. Sie zeigte keinen positiven Charakter; jedoch um wenigstens ihre elemontare Zusammensetzung kennen zu lernen, habe ich sie bei 170—180° getrocknet und eine Verbrennung gemacht. Ich habe dabei die folgenden Zahlen erhalten :

0,2205 Grm. Substanz hat
0,6255 Grm. CO_2 = 0,17060 Grm. C.
0,1165 Grm. H_2 0 = 0,012944 Grm. H.
gleich 77,34 proc. C.
5,87 proc. H.

geliefert, während die Formel C_{32} H_{24} O_3 +2 H_2O verlangt.

C — 78,0.
H — 5,7.
O — 16,3.

Die Formel C_{32} H_{24} O_3 ist jedoch nur die von mir gesuchte Formel C_{32} H_{20} O_3 +2 H_2. In Folge der Arbeiten von Caro und Wanklyn kann man kaum zweifeln, dass neben dem eigentlichen Korallin (nach der Methode von Kolbe und Schmidt) sich zu gleicher Zeit Lenkokorallin bildet, also auch die Möglichkeit vorhanden ist, dass die Verbindung C_{32} H_{28} O_5 eine Lenkoverbindung von dem eigentlicheu C_{32} H_{20} O_3 + $2H_2O$ ist. Wenn wir für das Aurin von Dale und Schorlemuner die moleculare Zusammensetzung

C — C_6 H_7 OH.
|| > C_6 H_3 OH.
C — C_6 H_4 OH.,

und für Lenko-Aurin

C (C_6 H_4 OH)$_2$
||
CH. C_6 H_4 OH.

annehmen, so wäre die Zusammensetzung von der Verbindung C_{32} H_{28} O_5 =

CH (C_{10} H_6 OH)$_2$
| + $2H_2$ O,
CH_2 C_{10} H_6 OH

Da jedoch diese Verbindung keine Hydroxylgruppe zu enthalten scheint da sie sich in Essigsäure Anhydrid und alk. Kalilauge nicht löst, so ist ihre Zusammensetzung wahrscheinlich :

CH (O C_{10} H_7)$_2$
| + $2H_2$ O.
CH_2 O C_{10} H_7.

Es scheint also, dass hier beim Erwärmen auf 250° eine moleculare Umlagerung statt gefunden hat, da die rohe Substanz sich sehr leicht sogar in wässeriger Kalilauge löste.

Die Anwesenheit von zwei Molecülen Wasser lässt sich hier auch leicht erklären, da schon früher Fresenius und auch Dale und Schorlemmer beobachtet haben, dass Korallin und Aurin das Wasser sehr hartnäckig fest halten.

Wenn man das rohe Product statt auf 250° nur zwischen 150—200° im Wasserdampfstrom erhitzt, erhält man eine Substanz, die sich ziemlich schwer in Alkohol, dagegen leichter in Aceton löst und mit alkolischer Kalilauge eine sehr schöne grüne Lösung liefert.

Diese Substanzen wurden nicht näher untersucht, jedoch ist durch die Bildung des Carboneindi-α-naphtolanhydrids nachgewiesen worden, dass bei der Rosolsäurebildung sich die Substanzen bilden können, die nicht nur von Kohlenoxyd, sondern auch von Kohlensäure abzuleiten sind. Dass die Bildung des Carboneindi-α-naphtolanhydrids auf die angegebene Weise erfolgt, bestätigt die vollkommen analoge Bildung aller Phenolfarbstoffe und das Verhalten der Phtalsäure und der Pyromellithsäure gegen α-Naphtol.

β) Phtalsäure und α-Naphtol.
Phtaleindi-α-naphtolanhydrid.

Phtalsäure verbindet sich direct mit α-Naphtol unter Wasserabspaltung. Erwärmt man ein Gemisch von 1 Molec. α-Naphtol mit 2—3 Molec. (Ueberschuss) Phtalsäure bis zum Sieden, so lange als Wasserdämpfe entweichen, so erhält man ein Product, das mit Alcohol ausgekocht und abfiltrirt wird. Auf dem Filter bleibt ein Niederschlag, der mit siedendem Alcohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und aus Benzol mehrmals umkristallisirt wird. Bei der Kristallisation hat man dieselben Vorsichtsmassregeln zu treffen, wie bei der Reinigung des Carboneindi-α-naphtolanchidrids. Das durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Benzol gereinigte Product stellt kleine mikroskopische Bündel von feinen

farblosen Nadeln dar, die über 360° schmelzen, in Alcohol, in wässeriger und alcoholischer Kalilauge unlöslich, in Aether sehr schwer löslich; in siedendem Benzol, Chloroform und Aceton viel leichter löslich sind und sich daraus sehr gut umkristallisiren lassen. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Darstellung von Phtalein des α-naphtols aus Phtalsäure-chlorid und α-Naphtol. Erhalten aus Phtalsäure anhydrid oder Phtalsäure chlorid und α-Naphtol, durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Benzol gereinigt, bei 110°—120° getrocknet, hat sie die Zusammensetzung C_{28} H_{16} O_3 ergeben.

	berechnet.		gefunden.		
	C_{28} H_{16} O_3.		1.	2.	3.
C_{28}	326	84,0	83,54	83,62	83,70
H_{16}	16	4,0	4,15	4,23	4,02
O_3	48	12,0	—	—	—

1) 0,2795 Grm. Substanz (erhalten aus Phtalsäure Anhydrid und α-Naphtol).
0,8462 Grm. CO_2 = 0,23078181 Grm. C.
0,1045 Grm. H_2O = 0,0116111 Grm. H.

2) 0,2981 Grm. Substanz (erhalten wie unter No. 1).
0,9140 Grm. CO_2 = 0,9497727 Grm. C.
0,11375 Grm. H_2O = 0,126388 Grm. H.

3) 0,2115 Grm. Substanz (erhalten aus Phtalsäure chlorid und α-Naphtol).
0,6490 Grm. CO_2 = 0,1770 Grm. C.
0,0765 Grm. H_2O = 0,0085 Grm. H.

Die Enstehung dieser Verbindung lässt sich auf die folgende Weise erklären:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 2\ C_{10}H_7OH - 3H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} CO\ C_{10}H_6 \\ CO\ C_{10}H_5 \end{matrix} > O.$$

und da sie sich weder in Alkalien löst, noch mit Essigsäure anhydrid oder Benzoilchlorid sich verbindet, so habe ich sie Phtaleindi-α-naphtolanhydrid genannt.

Phtaleindi-α-naphtol.

Lässt man Phtalsäure anhydrid auf α-Naphtol wirken, so erhält man neben Phtaleindi-α-naphtolanhydrid noch Phalein-α-naph-

tol von der Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Phtalsäure chlorid wirkt auf α-Naphtol viel heftiger als Phtalsäureanhydrid. Es entweicht viel Salzsäure, die Reaction verläuft vollkommen schon auf dem Wasserbade (nach einigen Stunden) und man erhält ein zuerst grünes, nachher braunes Product. Es wird mit Wasser ausgekocht, und darauf mit verdünnter Kalilauge behandelt. Auf diese Weise erhält man eine blaugrüne Lösung und einen Niederschlag. Die Lösung wird von dem Niederschlag abfiltrit. Der Niederschlag besteht aus Phtaleindi-α-naphtolanhydrid und wird mit heissem Wasser und mit heissem Alcohol gut ausgewaschen. Die Lösung enthält hauptsächlich Phtaleindi-α-naphtol. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure fällt ein brauner amorpher Niederschlag, der durch mehrmalige fractionirte Fällung so lange gereinigt wird, bis seine Auflösung in verdünnter Kalilauge eine rein blaue Farbe annimmt. Solcher Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dann wird er in einer kleinen Menge heissem Alcohol aufgelöst. Nach dem Erkalten und Verdunsten des Alcohols setzen sich warzige Kristalle ab, die mit kaltem Alcohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_4 + {}^1/_2H_2O$ ergeben haben.

	berechnet.		gefunden.
$C_{28}H_{18}O_4 + {}^1/_2H_2O$			1.
C_{28}	336	78,7	78,88
C_{16}	19	4,7	4,61
$O_4{}^1/_2$	72	16,6	—
	427	100,0.	

1) 0,1930 Grm. Substanz.
0,1575 Grm. CO_2 = 0,15204555 Grm. C.
0,0800 Grm. H_2O = 0,008888 Grm. H.

Es wäre also ein Phtaleindi-α-naphtolanhydrid entstanden nach der Gleichung

$$C_6H_4(COCl)_2 + 2C_{10}H_7OH - 2\,ClH = C_{28}H_{18}O_4.$$

Die Anwesenheit von ${}^1/_2$ Molec. Wasser kann hier unberücksichtigt bleiben, da auch das Phtaleindi-α-naphtolanhydrid zuerst in

grossen violetten, rhombischen Kristallen kristallisirt, welche die Zusammensetzung $C_{27}H_{16}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ zu haben scheinen, jedoch nach mehrmaligem Umkristalliren aus Benzol in feine zu Bündeln vereinigte Nadeln zerfallen, welche die richtige Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_3$ ergeben. Phtaleindi-α-naphtol löst sich leicht in Kalilauge (mit blauer Farbe) und Essigsäure Anhydrid, mit Chloracetyl und Chlorbenzoil entwickelt es Chlorwasserstoffsäure und bildet entsprechende Verbindungen. Seine moleculare Zusammensetzung übereinstimmend mit der Zusammensetzung des Phaleindi-α-naphtol anhydrid muss also sein:

$$C_6 H_4 (CO\ C_{10} H_6 OH)_2.$$

Phtaleindi-α-naphtol ist seinem Verhalten und Zusammensetzung nach, ein genaueres Homolog des Phtaleinphenols*). Es hat hier also das Chlor des Phtalsäurechlorids auf dieselbe Weise gewirkt wie die Hydroxylgruppe der Phtalsäure. Phtaleindi-α-naphtol ist mit dem Phtalsäurenaphtolaether nur eine isomere Verbinduug, und es ist grade sehr auffallend, dass bei der Einwirkung von Phtalsäure chlorid auf α-Naphtol nicht der genannte Aether, sondern nur Phtaleine sich bilden.

Phtaleindi-α-naphtolanhydrid und Phtaleindi-α-naphtol liefern beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, ein rothes Product, welches Aehnlichkeit mit der Carminnaphte von Laurent zu haben scheint**).

Man erhält diesen Körper auf folgende Weise: 1 Theil Phtaleindi-α-naphtolanhydrid wird mit 20 Thl. conc. Schwefelsäure auf 200° 2—4 Stunden lang erhitzt. Sobald die rothe Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr ändert, wird das Gemisch in Wasser gegossen. Der dabei erhaltene kirschrothe flockige Niederschlag wird von der Flüssigneit abfiltrirt und von der Schwefelsäure vollkommen mit Wasser befreit. Dieser Körper ist sehr schwer löslich, sowohl in Wasser wie in Alcohol. In Kalilauge löst er sich mit rother Farbe

*) A. Bæyer, Ber. d. D. Ch. Ges. 4, 658.

**) Laurent, Am. d. Chem. und Phys. 74, 26.

auf, und aus alkalischer Lösung wird er durch verdünnte Säuren als braunrother flockiger Niederschlag gefällt. Er enthält immer etwas Wasser, das er erst bei 250° verliert. Dies ist die Ursache, warum ich zuerst geglaubt habe, ihm komme die Zusammensetzung $C_{28}\ H_{18}\ O_8$.

Eine Verbrennung der bei 250° getrockneten Substanz hat folgende Resultate ergeben :

	berechnet.		gefunden.
C_{18}	216	73,97	73,58
H_{12}	12	4,11	3,98
O_4	64	21,92	
	292	100,00	

1) 0,1910 Grm. Substanz.
0,5153 Grm. CO_2 = 0,1405363 Grm. C.
0,0685 Grm, H_2O. = 0,0076111 Grm. H.

Die Entstehung dieses Productes lässt sich auf die folgende Weise erklären :

$$C_{28}\ H_{16}\ O_3 + SO_4\ H_2 + OH_2 = C_{18}\ H_{12}\ O_4 + C_{10}\ H_6\ (OH)\ (SO_3\ H).$$

Der in Rede stehende Körper ist somit vielleicht eine Mono-α-naphtolphtaleinsäure von der Zusammensetzung

$$C_6\ H_4\ (COOH)\ (CO\ C_{10}\ H_6\ OH)$$

Schon in meiner ersten vorläufigen Mittheilung habe ich erwähnt, dass Mono-α-naphtolphtaleinsäure bei der Sublimation neben Phtalsäure noch ein zweites aber rothes Sublimat liefert, welches sehr ähnlich dem Alizarin aussieht. Ich hatte damals zu geringe Menge von diesem Körper und es war desshalb nicht möglich, die Natur desselben festzustellen. Wenn jedoch dem Körper die oben angegebene Zusammensetzung $C_{18}\ H_{12}\ O_4$ zukommt, so ist es auch sehr leicht möglich, dass jenes rothe Sublimat Mono-oxychryzochinon ist. Es konnte sich nämlich aus $C_{18}\ H_{12}\ O_4$ durch Abspaltung von einem Molecul Wasser gebildet haben.

γ) Pyromellithsäure und α-Naphtol.

Die Pyromellithsäure verbindet sich direkt mit α-Naphtol, es entstehen jedoch Producte, die sehr complicirter Natur und sehr

schwer zu untersuchen sind. Die Schwierigkeit liegt darin, dass Pyromellitsäure äusserst stark auf α-Naphlol einwirkt, und eine Menge von Verbindungen eingeht, deren Bildung von der Temperatur und von den Gewichtsverhältnissen der beiden Substanzen sehr abhängig ist. Es kann hier nämlich Wasserabspaltungen stattfinden, entweder zwischen dem OH des Carbohydroxyls und einem H des Naphtolkerns (oxy-ketonartige Verbindungen) oder zwischen dem OH des Naphtols und H des Carbohydroxyls (ätherartige Verbindungen), oder beide Fälle können zusammen vorkommen (oxyketonartige Anhydrid-Verbindung). Diese Complication wird noch dadurch vergrössert, dass, wenn mehrere Naphtolgruppen in einer Verbindung vorkommen, noch zwischen je swei Naphtolen Wasserabspaltung stattfinden kann, und durch Stellungsunterschiede kommen wir schliesslich zu einer so grossen Masse von höchst ähnlichen Substanzen, dass ihre Trennung sehr schwer wird und ich muss mich damit begnügen nur die Existenz von einigen zu constatiren. Ein vollkommenes Hydrat des Pyromellitheintetra-α-naphtols von der Zusammensetzung

$$C_6 H_2 (CO\ C_{10} H_6\ OH)_4$$

wurde nicht erhalten, dafür aber die folgenden Verbindungen :

Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrird.

Am wigtigsten schien es mir, die Existenz dieser Verbindung nachzuweisen, da über ihre moleculare Zusammensetzung, wegen der engen Analogie mit Verbindungen der Phtalsäure und Kohlensäure kein Zweifel bleiben kann. Analog dem Carbonein und Phtaleindi-α-naphtolanhydrid muss diese Verbindung sich auf folgende Weise bilden :

$$C_6 H_2 \begin{matrix} CO\ OH \\ CO\ OH \\ CO\ OH \\ CO\ OH \end{matrix} + 4\ C_{10} H_7 OH - 6\ H_2 O = C_6 H_2 \begin{matrix} CO\ C_{10} H_6 \\ CO\ C_{10} H_6 \\ CO\ C_{10} H_6 \\ CO\ C_{10} H_6 \end{matrix} > O \quad > O$$

Um Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid darzustellen, erhitzt man im Oelbade, in einem Retörtchen, 1 Molec. Pyromellitsäure-

anhydrid mit 4 Molec. α-Naphtol bis zu einer Temperatur über 300°—320°, so lange noch Wasserdämpfe abgehen. Die erhaltene pechartige schwarze Masse wird pulverisirt, mit Aceton ausgekocht und abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit Aceton bleibt auf dem Filter ein braungelber Niederschlag, der durch fractionirte Kristallisation aus heissem Phenol gereinigt und mit Aceton und mit Alcohol ausgewaschen der Zusammensetzung C_{50} H_{26} O_6+C_6 H_5 OH entspricht, während aus den Mutterlaugen: α- und β-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemianhydrid kristallisiren, das erste in sehr feinen dünnen Blättchen, das zweite in sehr kleinen Nadeln.

Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid kristallisirt aus Phenol in kleinen glänzenden, farblosen, durchsichtigen Kristallen von sogenannter Wetzsteinform, und enthält ein Molecul Kristallisations-Phenol, welches bei 260° verliert.

	berechnet.	gefunden.
Verlust.	11,9 %	11,4 %

Sobald das Phenol entfernt ist, werden die Kristalle matt und undurchsichtig. (Das Phenol wurde durch Bildung des Phtaleinphenols nachgewiesen.) Die so getrocknete Substanz besitzt die Zusammensetzung C_{50} H_{26} O_6.

	berechnet.		gefunden.
C_{50}	600	83,10	1) 83,01
H_{26}	26	3,60	3,68
O_6	96	13,30	—
	722	100,00	

1) 0,1825 Grm. Substanz.
0,5555 Grm. CO_2 = 0,1515 Grm. C.
0,0605 Grm. H_2O = 0,006722 Grm. H.

Dieser Körper ist in Wasser, Alcohol, Aether, Benzol, Aceton und alcoholischer Kalilauge unlöslich, in siedendem Phenol ziemlich schwer löslich. Mit Essigsäureanhydrid, Chloracetyl und Benzoilchlorid liefert er keine Verbindungen.

Er schmilzt weit über 360° und zersetzt sich gleichzeitig dabei.

α und β-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemianhydrid.

(4 α und 4 β)

Diese beiden Verbindungen bilden sich wie oben angeführt,

gleichzeitig mit dem Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid und ausserdem bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol. Sie unterscheiden sich von einander durch ihre Kristallform und werden von einander durch fractionirte Kristallisation aus Phenol getrennt und gereinigt. Gewöhnlich bildet sich fast ausschliesslich eine von den beiden Verbindungen. Sie schmelzen beide über 360°, sind beide löslich in Phenol, unlöslich in Benzol, Aceton, Aether, Alcohol und Wasser.

Das α-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemianhydrid (4 α) kristallisirt aus Phenol, in feinen Blättchen, die mit Aceton und Alcohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2\,C_{50}\,H_{28}\,O_7 + C_6\,H_5\,OH$ besitzen. Bei 260° getrocknet verlieren sie Phenol,

	berechnet.	gefunden.
Verlust	5,97	6,10,

welches hier ähnlich wie beim Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid nur Kristallisations-Phenol zu sein scheint. So getrocknet besitzt dieser Körper die Zusammensetzung $C_{50}\,H_{28}\,O_7$ (Analyse Nr. 1.)

	berechnet.		gefunden.		
	$C_{50}\,H_{28}\,O_7$.		2.	1.	3.
C_{50}	600	81,08	81,40	80,92	81,19
H_{28}	28	3,78	3,80	3,90	3,69
O_7	112	15,14	—	—	—
	740	100,00			

1) 0,1980 Grm. Substanz.
0,5910 Grm. CO_2 = 0,16118181 Grm. C.
0,0690 Grm. H_2O = 0,007666 Grm. H.

2) 0,1830 Grm. Substanz.
0,5430 Grm. CO_2 = 0,1480909 Grm. C.
0,0640 Grm. H_2O = 0,007111 Grm. H.

3) 0,1970 Substanz.
0,5865 Grm. CO_2 = 0,1599545 Grm. C.
0,0650 Grm. H_2O = 0,0072777 Grm. H.

Das β-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemianhydrid (4 β) kristallisirt aus Phenol in sehr feinen kleinen Nadeln die mit Aceton und

Alcohol ausgewaschen, bei 260° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{50}\ H_{28}\ O_7$ zeigen (Analyse Nr. 2).

Die beiden (4 α und 4 β) Verbindungen sind also nach der Gleichung

$$C_6\ H_2\ (CO\ OH)_4 + 4\ C_{10}\ H_7\ OH - 5\ H_2\ O = C_{50}\ H_{28}\ O_7$$

entstanden. Was aber ihre Constitution anbetrifft, so ist es mir schwer etwas bestimmtes darüber zu sagen, da ich zu kleine Quantitäten besass, um quantitative Untersuchungen vorzunehmen. Jedenfalls scheinen sie keine Hydroxylgruppe zu enthalten, da sie in Chloracetyl und Chlorbenzoil unlöslich sind; sie werden daher nur isomere gemischte Verbindungen sein von pyromellitsaurem Naphtolaether und Pyromellitheinnaphtol (oxyketonartige Antydridverbindungen) z. B.

$$C_6\ H_2 \begin{matrix} CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ O\ C_{10}\ H_7 \\ Co\ O\ C_{10}\ H_7 \end{matrix} > O \qquad \text{und} \qquad CH_2 \begin{matrix} CO\ O\ C_{10}\ H_7 \\ CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ O\ C_{10}\ H_7. \end{matrix} > O$$

γ-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemi-anhydrid (4γ)

Diese Verbindung bildet sich zugleich mit dem Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid und (4 α) und (4 β) hemianhydrid bei dem Erhitzen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol bis 300°, aber auch bei niedriger Temperatur, bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol. Kocht man das rohe Product mit Aceton aus und filtrirt den erhaltenen Auszug, so bleiben auf dem Filter die drei zuletzt beschriebenen Verbindungen, während in der Lösung sich hauptsächlich γ-Pyromellitheintetra-α-naphtolhemianhydrid vorfindet. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Acetons kristallisirt es aus demselben heraus. Durch Umkristallisiren aus Aceton gereinigt und mit kaltem Aceton und Methylalcohol ausgewaschen bildet es bräunliche, körnige mikroskopische Kristalle, die bei 150° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{50}\ H_{28}\ O_7$ besitzen (Analyse Nr. 3).

Diese Verbindung schmilzt bei 265° und scheint dabei noch

Wasser zu verlieren; sie löst sich in Cloracetyl und Chlorbenzoil unter Salzsäure-Entwickelung, sie muss also noch die Hydroxylgruppe enthalten. Vielleicht muss seine moleculare Zusammensetzung durch die Formel

$$C_6 H_2 \begin{matrix} CO\ C_{10} H_6 \\ CO\ C_{10} H_6 \\ (CO\ C_{10} H\ OH)_2 \end{matrix} \Big\} O$$

ausgedrückt werden.

Tri-α-naphtolpyromellitheinsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. α-Naphtol bei 250°, so lange noch Wasser abgeht. Dann wird das überschüssige Naphtol mit Wasserdampf abdestillirt und die übrigbleibende braunschwarze Masse in verdünnter Kalilauge aufgelöst, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag mit Aether aufgenommen und vom Wasser getrennt; dann wieder mil Kali behandelt und diese Operation so lange wiederholt, bis bei dem Extrahiren mit Aether keine braunschwarzen Flocken mehr übrig bleiben. Zuletzt wird sie mit Salzsäure aus alkalischer Lösung gefällt, mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Der Körper stellt dann ein ziegelbraunes Pulver dar, das bei 245° schmilzt, bei 280—300° wieder erstarrt, sich sehr leicht in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), Methylalcohol, Alcohol, Aether und Aceton löst und die Zusammensetzung $C_{40} H_{24} O_8$ besitzt.

	berechnet:		gefunden:
	$C_{40} H_{24} O_8$.		1.
C_{40}	480	75,95	75,81.
H_{24}	24	3,80	3,90
O_8	128	20,25	—
	632	100,00	

1) 0,1975 Grm. Substanz.
0,5490 Grm. CO_2 = 0,1497272 Grm. C.
0,0990 Grm. H_2O = 0,0078585 Grm. H.

Dieser Körper muss sich also nach der Gleichung

$C_6 H_2 (COOH)_2 + 3 C_{10} H_7 OH - 3 H_2O = C_{40} H_{24} O_8$

bilden. Mit Wasser kann er einige Zeit ohne Zersetzung gekocht werden, in Chlorbenzoyl löst er sich leicht unter Salzsäureentwickelung; er scheint also Hydroxylgruppen zu enthalten, was mit der Theorie sehr gut übereinstimmt, da die Zusammensetzung der Tri-α-naphtolpyromellitheinsäure sich durch die folgende moleculare Formel

$$C_6 H_2 \begin{matrix} CO\ C_{10} H_6 OH. \\ CO\ C_{10} H_6 OH. \\ CO\ C_{10} H_6 OH. \\ CO\ OH. \end{matrix}$$

ausdrücken lassen muss.

Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheinsäure.

Diese Verbindung entsteht wie die vorige, beim Schmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. α-Naphtol; aber erst bei 280—300°. Durch fractionirte Fällung aus Kalilauge gereinigt, dann mit Methylalcohol ausgewaschen, und aus Methylalcohol umkristallisirt, bildet sie ein gelblich ziegelbraunes Pulver, das bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $C_{40} H_{22} O_7$ besitzt.

	berechnet:		gefunden:
	$C_{40} H_{22} O_7$.		1.
C_{40}	480	78,17	78,39
H_{22}	22	3,59	3,83
O_7	112	18,24	—
	614	100,00	

1) 0,2230 Grm. Substanz.
0,6410 Grm. CO_2 = 0,1748181 Grm. C.
0,0770 Grm. H_2O = 0,008555 Grm. H.

Der Körper muss also nach der Gleichung

$C_6 H_2 (COOH)_4 + 3 C_{10} H_7 OH - 4 H_2O = C_{40} H_{22} O_7$

entstehen. Dieser Körper löst sich ziemlich schwer in kaltem Methylalcohol und Aethylalcohol, aber leicht in warmem Methylalcohol;

er setzt sich daraus nach einiger Zeit beim freiwilligen Verdunsten in kleinen körnigen Kristallen ab. In Kalilauge löst er sich mit prächtig grüner Farbe auf.

Diese Verbindung ist eine Tri-α-naphtolpyromellitheinsäure minus 1 Mol. Wasser. — Es muss also seine moleculare Zusammensetzung die folgende sein :

1) $C_6 H_2$ $\begin{matrix} CO\ C_{10}\ H_6\ OH. \\ CO\ C_{10}\ H_6\ OH. \\ CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO \end{matrix} > O.$ oder 2) $C_6 H_2$ $\begin{matrix} C_{10}\ H_6 \\ C_{10}\ H_6 \\ C_{10}\ H_6\ OH. \\ COOH. \end{matrix} > O.$

Ich habe aus ihr einen Körper von der Zusammensetzung $C_{80} H_{42} O_{13}$ gleich

$$C_6 H_2 \begin{matrix} CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ C_{10}\ H_6 \\ CO\ C_{10}\ H_6\ OH. \end{matrix} > O \quad O < \begin{matrix} H_6\ C_{10}\ OC \\ H_6\ C_{10}\ OC \\ H.\ O\ H_6\ C_{10}\ OC \end{matrix} H_2 C_6$$

$$CO \diagdown\!\diagup O \diagup\!\diagdown OC$$

erhalten, der zu Gunsten der zweiten Formel zu sprechen scheint.

Di-α-naphtolpyromellitheinsäure.

Diese Verbindungent steht, wenn man 2 Molec. α-Naphtol mit 1 Molec. Pyromellithsäureanhydrid zum Schmelzen bringt. Man erhält eine schwarze, harzige Masse, die sich leicht in Alcohol löst. Beim Abdampfen des Alcohols bleibt die Substanz als Firniss zurück. Sie kann aberdurch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst. Bei 110—120° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $C_{30} H_{18} O_8$.

	berechnet.		gefunden.
	$C_{30} H_{18} O_8$		1.
C_{30}	360	71,15	71,22
H_{18}	18	3,56	3,70
O_8	128	25,29	—
	506	100.00.	

1) 0,2700 Grm. Substanz.
0,7051 Grm. CO_2 = 0,1923 Grm. C.
0,0900 Grm. H_2O = 0,0100 Grm. H.

Es ist also ein saures Pyromellithein des Naphtols oder eigentlich Di-α-naphtolpyromellitheinsäure, in welcher zwei Carboxyle unverbunden bleiben müssen:

$$C_6H_2\begin{cases}CO\,C_{10}H_6OH.\\CO\,C_{10}H_6OH.\\COOH.\\COOH.\end{cases}$$

Dieser Körper entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_2(COOH)_4 + 2C_{10}H_8O - 2H_2O = C_{30}H_{18}O_8.$$

Die Reaction findet hier unter Austritt von 2 Mol. Wasser statt; dieses Wasser wird aber von der zweiten in der Pyromellithsäure enthaltenen Anhydridgruppe unter Bildung von zwei Carboxylen wieder gebunden.

Di-α-naphtolpyromellitheinsäure schmilzt bei 207° und bei weiterem Erwärmen erstarrt sie bei 214°, indem sie wahrscheinlich Wasser verliert und in das Anhydrid übergeht. Sie löst sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge (mit prachtvoll grüner Farbe); jedoch beim längerem Kochen zersetzt sie sich.

Nachdem ich die Pyromellitheine mit 2, 3 und 4 Naphtolen dargestellt hatte, versuchte ich auch Pyromellitheine mit einem Naphtol darzustellen; ieh habe jedoch nach dieser Richtung keine befriedigenden Resultate erhalten.

Zum Schlusse will ich der leichteren Uebersicht halber die Verbindungen der Pyromellithsäure mit α-Naphtol, deren Existenz ich konstatirt habe, zusammenstellen.

Anhydride.

No. 1. Carboneindi-α-naphtolanhydrid.

$$CO_2 + 2C_{10}H - OH_2 = C_{21}H_{12}O_2.$$

No. 2. Phaleindi-α-naphtolanhydrid.

$$C_6H_4(C_2O_3) + 2C_{10}H_7OH - OH_2 = C_{28}H_{16}O_3.$$

No. 3. Pyromellitheintetra-α-naphtolanhydrid.

$$C_6H_2(C_2O_3)_2 + 4C_{10}H_7OH - 2H_2O = C_{50}H_{26}O_6.$$

No. 4, 5, 6. α-, β- und γ-Pyromellitheinhetra-α-naphtolhemianhydride.

Hydrate.

$C_6H_2(C_2O_3)_2 = 4C_{10}H_7OH - 7H_2O = C_{50}H_{28}O_7$.

No. 7. Phaleindi-α-naphtol.

$C_6H_4(C_2O_3) + 2C_{10}H_7OH - OH_2 = C_{28}H_{28}O_4$.

No. 8. Di-α-naphtolpyromellitheinsäure.

$C_6H_2(C_2O_3)_2 + 2C_{10}H_7OH = C_{30}H_{18}O_8$.

No. 9. Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheinsäure.

$C_6H_2(C_2O_3)_2 + 3C_{10}H_7OH - 2H_2O = C_{40}H_{22}O_7$.

No. 10. Tri-α-naphtholpyromellitheinsäure.

$C_6H_2(C_2O_3)_2 + 3C_{10}H_7OH - H_2O = C_{40}H_{24}O_8$.

Wenn ich auch nicht für alle von diesen Verbindungen die moleculare Zusammensetzung fest zu stellen vermochte, so habe ich doch jedenfalls nachgewiesen, dass Kohlensäure und Phtalsäureanhydrid sich mit vier Naphtolen zu der Bildung von einem Molecule eines eigenthümlichen Anhydrides vereinigt. Hierdurch ist eine neue Gruppe von Verbindungen entdeckt worden, bei welcher gleichzeitig Condensation und Anhydridbildung stattfinden kann.

Strassburg, Druck von Fr. Wolff. — 457.